

43
7

PCT/JP97/04094

日 本 国 特 許 庁

18.12.97

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 FEB 1998

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 7月23日

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第197527号

出 願 人
Applicant(s):

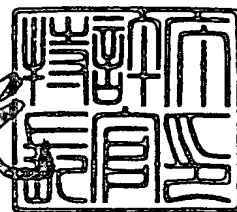
イビデン株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 2月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平10-3003296

【書類名】 特許願

【整理番号】 H090GAD026

【提出日】 平成 9年 7月23日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 H05K 3/00

【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 浅井 元雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080687

【郵便番号】 104

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 順三

【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 盛夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 8年特許願第354971号

【出願日】 平成 8年12月19日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 8年特許願第357801号

【出願日】 平成 8年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704370

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の導体回路上に、層間絶縁層が形成された多層プリント配線板において、

前記導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜からなり、その表面の少なくとも一部に粗化層を設けてなるとともに、その粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属もしくは貴金属の層にて被覆したことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成された多層プリント配線板において、

前記導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜からなり、

該導体回路は、その表面の少なくとも一部に粗化層を設けてなるとともに粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属層もしくは貴金属層にて被覆したことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項3】 前記導体回路は、少なくとも側面を含む表面の一部に粗化層を設けてなる請求項1または2に記載の多層プリント配線板。

【請求項4】 前記導体回路は、その側面の少なくとも一部に粗化層を設けてなる請求項1または2に記載の多層プリント配線板。

【請求項5】 前記粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきからなる請求項1～4のいずれか1項に記載の多層プリント配線板。

【請求項6】 基板上に無電解めっきを施した後、めっきレジストを設け、電解めっきを施し、ついで、めっきレジストを除去後、エッチング処理して無電解めっき膜と電解めっき膜からなる導体回路を設け、さらに、導体回路表面の少なくとも一部に粗化層を形成するとともに、その粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属もしくは貴金属の層にて被覆した後、層間絶縁層を設けることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項7】 前記粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきにより形成される請求項6に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層プリント配線板とその製造方法に関し、特にはピール強度の低下を招くことなく、ヒートサイクル時におけるクラックの発生を抑制し、また層間絶縁層を粗化した場合に発生する導体回路の溶解を防止できる多層プリント配線板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる絶縁材を塗布し、これを乾燥したのち露光現像することにより、バイアホール用開口を有する層間絶縁材層を形成し、次いで、この層間絶縁材層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面にめっきレジストを設け、その後、レジスト非形成部分に無電解めっきを施してバイアホール、導体回路を形成し、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したビルドアップ配線基板が得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような多層プリント配線板では、導体回路はめっきレジストの非形成部分に設けられ、めっきレジストは内層にそのまま残存する。

そのため、かかる配線基板にICチップ等を搭載すると、ヒートサイクル時にICチップと樹脂絶縁層との熱膨張率の差により、基板が反り、めっきレジストと導体回路間の密着がないことからこれらの境界部分に応力が集中し、この境界部分に接触する層間絶縁層にクラックが発生してしまうという問題があった。

【0004】

これに対し、いわゆるセミアディティブ法を採用してめっきレジストを除去する方法が考えられる。しかしながら、セミアディティブ法では、導体回路が無電

解めっき膜と電解めっき膜からなるため、層間樹脂絶縁層表面を粗化处理する際に、電解めっき膜からなる導体回路表面が局部電池反応により溶解してしまうという問題があった。

【0005】

本発明は、従来技術が抱える上記問題を解消するためになされたものである。その目的は、他の特性、特にピール強度の低下を招かず、ヒートサイクル時に発生する層間絶縁材層のクラックを防止し、同時に導体回路表面が局部電池反応によって溶解するのを防止することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

発明者は、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、以下に示す内容を要旨構成とする発明に想到した。

(1) 本発明の多層プリント配線板は、基板の導体回路上に層間絶縁層が形成された多層プリント配線板において、前記導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜からなり、その表面の少なくとも一部に粗化層を設けてなるとともに、その粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属もしくは貴金属の層にて被覆したことを特徴とする。

なお、この多層プリント配線板において、導体回路は、少なくとも側面を含む表面の一部に粗化層を設けてなることが好ましく、粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきからなることが好ましい。

【0007】

(2) 本発明の多層プリント配線板の製造方法は、基板上に無電解めっきを施した後、めっきレジストを設け、電解めっきを施し、ついで、めっきレジストを除去後、エッチング処理して無電解めっき膜と電解めっき膜からなる導体回路を設け、さらに、導体回路表面の少なくとも一部に粗化層を形成するとともに、その粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属もしくは貴金属の層にて被覆した後、層間絶縁層を設けることを特徴とする。

なお、上記粗化層は、銅-ニッケル-リンの合金めっきにより形成されることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のプリント配線板では、導体回路が電解めっき膜と無電解めっき膜とで構成され、より内層側に無電解めっき膜が形成され、より外層側に電解めっき膜が形成されている（図18、図19の拡大図参照）。このような構成にすると、導体回路は、電解めっき膜が無電解めっき膜より柔らかく展性に富むので、ヒートサイクル時に基板に反りが発生しても、層間樹脂絶縁層の寸法変化に追従できるようになる。

また、本発明のプリント配線板では、導体回路の表面に粗化層が設けられているので、その導体回路は、層間樹脂絶縁層と強固に密着し、層間樹脂絶縁層の寸法変化により追従しやすくなっている。

【0009】

その結果、本発明のプリント配線板によれば、ICチップを搭載し、 -55°C ～ 125°C のヒートサイクル試験を行った場合でも、導体回路を起点とする層間樹脂絶縁層のクラックの発生を抑制でき、また剥離も見られない。

特に、導体回路の少なくとも側面に粗化層を設けることは、導体回路側面とそれに接触する層間樹脂との界面を起点として層間樹脂絶縁層に発生するクラックを抑制できる点で、有利である。

さらに、本発明のプリント配線板では、導体のより内層側を電解めっき膜よりも硬い無電解めっき膜で構成しているため、ピール強度を低下させることがない。というのは、ピール強度は、導体回路の内層側の層間絶縁層と接触する側（後述する無電解めっき用接着剤を層間絶縁剤として採用した場合には、粗化面に接触する部分）の硬さが硬い程大きくなるためである。

【0010】

このような多層プリント配線板は、本発明の製造方法によれば、容易に製造することができる。

【0011】

なお、特開平6-283860号公報には、内層のめっきレジストを除去して、無電解めっき膜からなる導体回路表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層を設け、

層間剥離を防止する技術が開示されている。しかしながら、この公報に記載の発明は、実際にICチップを搭載してヒートサイクル試験を行った場合に発生するクラックについての認識が全くなく、また無電解めっき膜のみからなる導体回路を開示するに止まる。しかもその効果について追試を行ったところ（本願比較例参照）、 $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ のヒートサイクル試験に関し、1000回程度であればクラックの発生はみられなかったが、これを超えるとクラックの発生が観察された。それゆえ、この公報に記載の発明は、本願発明とは全く異なるものである。

【0012】

本発明において、導体回路表面の粗化層は、エッチング処理、研磨処理、酸化処理、酸化還元処理により形成された銅の粗化面、もしくはめっき被膜により形成された粗化面であることが望ましい。

【0013】

特に、この粗化層は、銅-ニッケル-リンからなる合金層であることが望ましい。この理由は、この合金層は、針状結晶層であり、ソルダーレジスト層との密着性に優れるからである。また、この合金層上にはんだ体を形成しても電気導電率に大きな変化がなく、金属パッドの上にもはんだ体を形成できるからである。

この合金層の組成は、銅、ニッケル、リンの割合で、それぞれ90~96wt%、1~5wt%、0.5~2wt%であることが望ましい。これらの組成割合のときに、針状の構造を有するからである。

【0014】

なお、針状結晶を形成できるCu-Ni-Pの組成を三成分系の三角図に示すと、図20のようになる。この図によれば、 $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{P}) = (100, 0, 0)$ 、 $(90, 10, 0)$ 、 $(90, 0, 10)$ で囲まれる範囲がよい。

【0015】

また、酸化処理により粗化層を形成する場合は、亜塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウムからなる酸化剤の溶液を用いることが望ましい。

酸化還元処理により粗化層を形成する場合は、上記酸化処理の後、水酸化ナトリウムと水素化ホウ素ナトリウムからなる還元剤の溶液に浸漬して行うことが望ましい。

【0016】

このようにして形成される導体回路表面の粗化層は、厚みを $1\sim 5\mu\text{m}$ とすることが望ましい。この理由は、厚すぎると粗化層自体が損傷、剥離しやすく、薄すぎると密着性が低下するからである。

【0017】

本発明において、導体回路を構成する前記無電解めっき膜は、厚みを $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\sim 3\mu\text{m}$ とすることが望ましい。この理由は、厚すぎると層間樹脂絶縁層との追従性が低下し、逆に薄すぎると、ピール強度の低下を招いたり、また電解めっきを施す場合に抵抗値が大きくなって、めっき膜の厚さにバラツキが発生してしまうからである。

【0018】

また、導体回路を構成する前記電解めっき膜は、厚みを $5\sim 30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 20\mu\text{m}$ とすることが望ましい。この理由は、厚すぎるとピール強度の低下を招き、薄すぎると層間樹脂絶縁層との追従性が低下するからである。

【0019】

このように本発明では、導体回路が無電解めっき膜と電解めっき膜とで構成され、導体回路表面に形成される粗化層は主に電解めっき膜と接触する。この電解めっき膜は、無電解めっき膜に比べて局部電池反応で溶解しやすいので、粗化層と局部電池を構成すると急速に溶解してしまい、その結果、導体回路表面には大きな穴が開きやすくなる。そのため、本発明では特に、この粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属もしくは貴金属の層にて被覆することが必要であり、本発明はこの点に主たる特徴がある。これにより、局部電池反応による導体回路の溶解を抑制することができる。

【0020】

イオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属としては、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種がある。

貴金属としては、金、銀、白金、パラジウムから選ばれる少なくとも1種がある。

これらの金属もしくは貴金属の層は、粗化層を被覆し、層間絶縁層を粗化处理する際に局部電池反応を防止して導体回路の溶解を防止する。

これらの金属もしくは貴金属の層は、厚みを $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

これらの金属もしくは貴金属のうち、スズがよい。このスズは無電解置換めっきにより薄い層を形成でき、粗化層に追従できるため有利である。

【0021】

本発明では、導体回路の少なくとも側面に粗化層が形成されていることが望ましい。この理由は、ヒートサイクルにより層間樹脂絶縁層に生じるクラックは、導体回路側面と樹脂絶縁層との密着不良に起因して生じるものであり、このような構成とすることで、導体回路側面と樹脂絶縁層との界面を起点として層間樹脂絶縁層に発生するクラックを防止することができるからである。

【0022】

本発明では、上記配線基板を構成する層間樹脂絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。

酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

【0023】

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、⑤平均粒径 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末および平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ を超え平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、から選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

【0024】

次に、本発明にかかるプリント配線板を製造する一方法について説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。

このコア基板への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいは、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきを施して行う方法がある。

【0025】

さらに必要に応じて、上記配線基板の銅パターン表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層を形成する。

この粗化層は、無電解めっきにより形成される。この無電解めっきの液組成は、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度が、それぞれ $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.25 \text{ mol/l}$ であることが望ましい。

この範囲で析出する被膜の結晶構造は針状構造になるため、アンカー効果に優れるからである。この無電解めっき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。

粗化層の形成方法としては、この他に前述した酸化（黒化）-還元処理、銅表面を粒界に沿ってエッチングして粗化面を形成する方法などがある。

【0026】

なお、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層を電氣的に接続することができる。

また、スルーホールおよびコア基板の導体回路間には樹脂が充填されて、平滑性を確保してもよい（図1～図4参照）。

【0027】

(2) 次に、前記(1)で作製した配線基板の上に、層間樹脂絶縁層を形成する。

特に本発明では、層間樹脂絶縁材として前述した無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい（図5参照）。

【0028】

(3) 前記(2)で形成した無電解めっき用接着剤層を乾燥した後、必要に応じてバイアホール形成用開口を設ける。

このとき、感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、前記接着剤層にバイアホール形成用の開口部を設ける（図6参照）。

【0029】

(4) 次に、硬化した前記接着剤層の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を酸あるいは酸化剤によって溶解除去し、接着剤層表面を粗化处理する（図7参照）。

ここで、上記酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望ましい。粗化处理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

【0030】

(5) 次に、接着剤層表面を粗化した配線基板に触媒核を付与する。

触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

【0031】

(6) 次に、無電解めっき用接着剤表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する（図8参照）。このとき、無電解めっき膜の厚みは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より望ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ とする。

つぎに、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する（図9参照）。めっきレジスト組成物としては、特にクレゾールノボラックやフェノールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとイミダゾール硬化剤からなる組成物を用いることが望ましいが、他に市販品を使用することもできる。

【0032】

(7) 次に、めっきレジスト非形成部に電解めっきを施し、導体回路、ならびにバ

イアホールを形成する（図10参照）。このとき、電解めっき膜の厚みは、5～30 μ が望ましい。

ここで、上記無電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。

【0033】

(8) さらに、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどのエッチング液でめっきレジスト下の無電解めっき膜を溶解除去して、独立した導体回路とする（図11参照）。

【0034】

(9) 次に、導体回路の表面に粗化層を形成する（図12参照）。

粗化層の形成方法としては、エッチング処理、研磨処理、酸化還元処理、めっき処理がある。

これらの処理のうち酸化還元処理は、NaOH (10 g / l)、NaClO₂ (40 g / l)、Na₃PO₄ (6 g / l) を酸化浴（黒化浴）、NaOH (10 g / l)、NaBH₄ (5 g / l) を還元浴とする。

また、銅-ニッケル-リン合金層からなる粗化層は、無電解めっき処理による析出により形成される。

この合金の無電解めっき液としては、硫酸銅 1～40 g / l、硫酸ニッケル 0.1～6.0 g / l、クエン酸 10～20 g / l、次亜リン酸塩 10～100 g / l、ホウ酸 10～40 g / l、界面活性剤 0.01～10 g / l からなる液組成のめっき浴を用いることが望ましい。

【0035】

さらにこの粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属もしくは貴金属の層にて被覆する。

スズの場合は、ホウフッ化スズ-チオ尿素、塩化スズ-チオ尿素液を使用する。このとき、Cu-Snの置換反応により 0.1～2 μ m 程度のSn層が形成される。

貴金属の場合は、スパッタや蒸着などの方法が採用できる。

【0036】

(10) 次に、この基板上に層間樹脂絶縁層として、無電解めっき用接着剤層を形成する（図13参照）。

(11)さらに、(3)～(8)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路を設ける(図14～17参照)。なお、ここで、導体回路の表面には前記(9)と同様にして粗化層を形成してもよい。

【0037】

(12)次に、こうして得られた配線基板の表面に、ソルダーレジスト組成物を塗布し、その塗膜を乾燥した後、この塗膜に、開口部を描画したフォトリソグレイムを載置して露光、現像処理することにより、導体回路のうちパッド部分を露出させた開口部を形成する。ここで、前記開口部の開口径は、パッドの径よりも大きくすることができ、パッドを完全に露出させてもよい。また、逆に前記開口部の開口径は、パッドの径よりも小さくすることができ、パッドの縁周をソルダーレジストで被覆することができる。この場合、パッドをソルダーレジストで抑えることができ、パッドの剥離を防止できる。

【0038】

(13)次に、前記開口部から露出した前記パッド部上に「ニッケル—金」の金属層を形成する。

【0039】

(14)次に、前記開口部から露出した前記パッド部上にはんだ体を供給する。

はんだ体の供給方法としては、はんだ転写法や印刷法を用いることができる。ここで、はんだ転写法は、プリプレグにはんだ箔を貼合し、このはんだ箔を開口部分に相当する箇所のみを残してエッチングすることによりはんだパターンを形成してはんだキャリアフィルムとし、このはんだキャリアフィルムを、基板のソルダーレジスト開口部分にフラックスを塗布した後、はんだパターンがパッドに接触するように積層し、これを加熱して転写する方法である。一方、印刷法は、パッドに相当する箇所に貫通孔を設けたメタルマスクを基板に載置し、はんだペーストを印刷して加熱処理する方法である。

【0040】

【実施例】

(実施例1)

(1) 厚さ0.6mm のガラスエポキシ樹脂またはBT (ビスマレイミドトリアジン)

樹脂からなる基板 1 の両面に $18\mu\text{m}$ の銅箔 8 がラミネートされてなる銅張積層板を出発材料とした（図 1 参照）。この銅張積層板の銅箔 8 を常法に従いパターン状にエッチング、穴明け、無電解めっきを施すことにより、基板の両面に内層銅パターン 4 とスルーホール 9 を形成した（図 2 参照）。

さらに、導体回路 4 間およびスルーホール 9 内にビスフェノール F 型エポキシ樹脂を充填した（図 3 参照）。

【0041】

(2) 前記(1)の処理を終えた基板を水洗いし、乾燥した後、その基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 8g/l 、硫酸ニッケル 0.6g/l 、クエン酸 15g/l 、次亜リン酸ナトリウム 29g/l 、ホウ酸 31g/l 、界面活性剤 0.1g/l 、 $\text{pH}=9$ からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路 4 の表面に Cu-Ni-P 合金の厚さ $2.5\mu\text{m}$ の粗化層 11（凹凸層）を形成した（図 4 参照）。

【0042】

(3) DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量 2500）の 25% アクリル化物を 70 重量部、ポリエーテルスルホン（PES）30 重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）4 重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックス M325）10 重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）5 重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）0.5 重量部、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂粒子の平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを 35 重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを 5 重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $12\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて 3 本ロールで混練して感光性接着剤溶液（層間樹脂絶縁材）を得た。

【0043】

(4) 前記(3)で得た感光性接着剤溶液を、前記(2)の処理を終えた基板の両面に、ロールコータを用いて塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、 60°C で 30 分間

の乾燥を行い、厚さ $60\mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した(図5参照)。

(5) 前記(4)で接着剤層2を形成した基板の両面に、バイアホールが描画されたフォトマスクフィルムを載置し、紫外線を照射して露光した。

【0044】

(6) 露光した基板をDMTG(トリエチレングリコールジメチルエーテル)溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に $100\mu\text{m}\phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、

100°C で1時間、その後 150°C で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れ、3個集合して形成された開口(バイアホール形成用開口6)を有する厚さ $50\mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した(図6参照)。なお、バイアホールとなる開口6には、粗化層11を部分的に露出させる。

【0045】

(7) 前記(5)(6)でバイアホール形成用開口6を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗化し、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗した(図7参照)。

(8) 前記(7)で粗面化処理(粗化深さ $5\mu\text{m}$)を行った基板に対し、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、接着剤層2およびバイアホール用開口6の表面に触媒核を付与した。

【0046】

(9) 以下の組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ $3\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜12を形成した(図8参照)。

[無電解めっき液]

| | | |
|-----------------------------|-----|------|
| EDTA | 150 | g/l |
| 硫酸銅 | 20 | g/l |
| HCHO | 30 | ml/l |
| NaOH | 40 | g/l |
| α 、 α' -ピピリジル | 80 | mg/l |
| PEG | 0.1 | g/l |

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で30分

【0047】

(10)前記(9)で形成した無電解銅めっき膜12上に市販の感光性ドライフィルムを貼り付け、マスクを載置して、 100 mJ/cm^2 で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15 \mu\text{m}$ のめっきレジスト3を設けた(図9参照)。

【0048】

(11)ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15 \mu\text{m}$ の電解銅めっき膜4を形成した(図10参照)。

〔電解めっき液〕

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤 (アトテックジャパン製、商品名: カパラシドGL)

1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度 1 A/dm^2

時間 30分

温度 室温

【0049】

(12)めっきレジスト3を5% KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ $18 \mu\text{m}$ の導体回路(バイアホールを含む)5を形成した(図11参照)。

【0050】

(13)導体回路5を形成した基板を、硫酸銅 8 g/l、硫酸ニッケル 0.6 g/l、クエン酸 15 g/l、次亜リン酸ナトリウム 29 g/l、ホウ酸 31 g/l、界面活性剤 0.1 g/l からなる $\text{pH} = 9$ の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路5の表面に厚さ $3 \mu\text{m}$ の銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を形成した(図12参照)。このとき、形成した粗化層11をEPMA(蛍光X線分析装置)で分析したところ

、Cu: 98mol%、Ni: 1.5mol%、P: 0.5mol%の組成比を示した。

さらに、ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応を行い、前記粗化層11の表面に厚さ0.3μmのSn層を設けた(Sn層については図示しない)。

【0051】

(14) (4)~(12)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成した配線基板を得た(図13~17参照)。

【0052】

(15)一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を46.67g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート1001)15.0g、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN)1.6g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、商品名: R604)3g、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、商品名: DPE6A)1.5g、分散系消泡剤(サンノブコ社製、商品名: S-65)0.71gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)を2g、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)を0.2g加えて、粘度を25℃で2.0Pa·sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計(東京計器、DVL-B型)で60rpmの場合はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

【0053】

(16)前記(14)で得られた配線基板に、ソルダーレジスト組成物を20μmの厚さで塗布した。次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、フォトマスクフィルムを載置し、1000mJ/cm²の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理し、パッド部分が開口した(開口径200μm)ソルダーレジスト層(厚み20μm)を形成した。

【0054】

(18)次に、ソルダーレジスト層を形成した基板を、塩化ニッケル30 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/l、クエン酸ナトリウム10 g/l からなる pH=5 の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 μ m のニッケルめっき層を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2 g/l、塩化アンモニウム75 g/l、クエン酸ナトリウム50 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/l からなる無電解金めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層上に厚さ0.03 μ m の金めっき層を形成した。

【0055】

(19)そして、ソルダーレジスト層の開口部に、はんだペーストを印刷して 200℃でリフローすることによりはんだバンプを形成し、はんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

【0056】

(実施例2)

導体回路表面の粗化をエッチングにより行ったこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。このとき、エッチング液は、メック社製の「デュラボンド」なる商品名のものを使用した。また、厚さ0.5 μ m のAu層を粗化層表面にスパッタ処理した。

【0057】

(実施例3)

A. 無電解めっき用接着剤組成物の調製

- ①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックスM315）3.15重量部、消泡剤（サンノブコ製、S-65）0.5 重量部、NMPを3.6 重量部を攪拌混合した。
- ②. ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒径 1.0 μ m のものを7.2 重量部、平均粒径0.5 μ m のものを3.09重量部を混合した後、さらにNMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。
- ③. イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2 重量部、光開始剤（チバガ

イギー製、イルガキュア I-907) 2重量部、光増感剤(日本化薬製、DETX-S) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

これらを混合して無電解めっき用接着剤組成物を調製した。

【0058】

B. 下層の層間樹脂絶縁剤の調製

- ①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー(東亜合成製、アロニックスM315) 4重量部、消泡剤(サンノプロ製、S-65) 0.5重量部、NMPを3.6重量部を攪拌混合した。
- ②. ポリエーテルスルホン(PES) 12重量部、エポキシ樹脂粒子(三洋化成製、ポリマーボール)の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを14.49重量部、を混合した後、さらにNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。
- ③. イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN) 2重量部、光開始剤(チバガイギー製、イルガキュア I-907) 2重量部、光増感剤(日本化薬製、DETX-S) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

これらを混合して、2層構造の層間樹脂絶縁層を構成する下層側の絶縁剤層として用いられる樹脂組成物を調製した。

【0059】

C. 樹脂充填剤の調製

- ①. ビスフェノールF型エポキシモノマー(油化シェル製、分子量310, YL983U) 100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ の SiO_2 球状粒子(アドマテック製、CRS 1101-CE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み($15\mu\text{m}$)以下とする) 170重量部、レベリング剤(サンノプロ製、ペレノールS4) 1.5重量部を3本ロールにて混練して、その混合物の粘度を $23\pm 1^\circ\text{C}$ で45,000~49,000cpsに調整した。
- ②. イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN) 6.5重量部。

これらを混合して樹脂充填剤10の調製した。

【0060】

D. プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板1の両面に18 μ mの銅箔8がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした（図21参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、めっきレジストを形成した後、無電解めっき処理してスルーホール9を形成し、さらに、銅箔8を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に内層銅パターン4を形成した。

【0061】

(2) 内層銅パターン4およびスルーホール9を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、酸化浴（黒化浴）として、NaOH（10g/l）、NaClO₂（40g/l）、Na₃PO₄（6g/l）、還元浴として、NaOH（10g/l）、NaBH₄（6g/l）を用いた酸化還元処理により、内層銅パターン4およびスルーホール9の表面に粗化層11を設けた（図22参照）。

【0062】

(3) 樹脂充填剤10を、基板の片面にロールコートを用いて塗布することにより、導体回路4間あるいはスルーホール9内に充填し、70℃、20分間で乾燥させ、他方の面についても同様にして樹脂充填剤10を導体回路4間あるいはスルーホール9内に充填し、70℃、20分間で加熱乾燥させた（図23参照）。

【0063】

(4) 前記(3)の処理を終えた基板の片面を、#600のベルト研磨紙（三共理化学製）を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン4の表面やスルーホール9のランド表面に樹脂充填剤10が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

次いで、100℃で1時間、120℃で3時間、150℃で1時間、180℃で7時間の加熱処理を行って樹脂充填剤10を硬化した（図24参照）。

【0064】

このようにして、スルーホール9等に充填された樹脂充填剤10の表層部および内層導体回路4上面の粗化層11を除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤10と内層導体回路4の側面とが粗化層11を介して強固に密着し、またスルーホール9

の内壁面と樹脂充填剤10とが粗化層11を介して強固に密着した配線基板を得た。即ち、この工程により、樹脂充填剤10の表面と内層銅パターン4の表面が同一平面となる。ここで、充填した硬化樹脂のTg点は155.6℃、線熱膨張係数は $44.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

【0065】

(5) 前記(4)の処理で露出した内層導体回路4およびスルーホール9のランド上面に厚さ $2.5 \mu\text{m}$ のCu-Ni-P合金からなる粗化層(凹凸層)11を形成し、さらに、その粗化層11の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のSn層を設けた(図25参照、但し、Sn層については図示しない)。

その形成方法は以下のようなものである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 8 g/l 、硫酸ニッケル 0.6 g/l 、クエン酸 15 g/l 、次亜リン酸ナトリウム 29 g/l 、ホウ酸 31 g/l 、界面活性剤 0.1 g/l 、 $\text{pH}=9$ からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路4上面およびスルーホール9のランド上面にCu-Ni-P合金の粗化層11を形成した。ついで、ホウフッ化スズ 0.1 mol/l 、チオ尿素 1.0 mol/l 、温度 50°C 、 $\text{pH}=1.2$ の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のSn層を設けた(Sn層については図示しない)。

【0066】

(6) 前記(5)の基板の両面に、Bの層間樹脂絶縁剤(粘度 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)をロールコートで塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で30分の乾燥(プリベーク)を行い、絶縁剤層2aを形成した。

さらにこの絶縁剤層2aの上にAの無電解めっき用接着剤(粘度 $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)をロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で30分の乾燥(プリベーク)を行い、接着剤層2bを形成した(図26参照)。

【0067】

(7) 前記(6)で絶縁剤層2aおよび接着剤層2bを形成した基板の両面に、 $85 \mu\text{m} \phi$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により 500 mJ/cm^2 で露光した。これをDMTG溶液でスプレー現像し、さらに、当該基板

を超高圧水銀灯により $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間の加熱処理（ポストバーク）をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた $85\mu\text{m}\phi$ の開口（バイアホール形成用開口6）を有する厚さ $35\mu\text{m}$ の層間樹脂絶縁層（2層構造）2を形成した（図27参照）。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

【0068】

(8) 開口が形成された基板を、 $800\text{g}/\text{l}$ のクロム酸に 70°C で19分間浸漬し、層間樹脂絶縁層2の接着剤層2bの表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、当該層間樹脂絶縁層2の表面を粗面（深さ $3\mu\text{m}$ ）とし、その後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗いした（図28参照）。

さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、層間樹脂絶縁層2の表面およびバイアホール用開口6の内壁面に触媒核を付けた。

【0069】

(9) 以下の組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜12を形成した（図29参照）。

〔無電解めっき液〕

| | | |
|-----------------------------|-----|----------------------|
| EDTA | 150 | g/l |
| 硫酸銅 | 20 | g/l |
| HCHO | 30 | ml/l |
| NaOH | 40 | g/l |
| α 、 α' -ビピリジル | 80 | mg/l |
| PEG | 0.1 | g/l |

〔無電解めっき条件〕

70°C の液温度で30分

【0070】

(10) 前記(9)で形成した無電解銅めっき膜12上に市販の感光性ドライフィルムを貼り付け、マスクを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、 0.8% 炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のめっきレジスト3を設けた（図30参照）。

【0071】

(11)ついで、レジスト非形成部分に以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜13を形成した（図31参照）。

〔電解めっき液〕

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤（アトテックジャパン製、カバラシドGL）

1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度 1 A/dm²

時間 30分

温度 室温

【0072】

(12)めっきレジスト3を5% KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ $18\mu\text{m}$ の導体回路（バイアホールを含む）5を形成した。さらに、70℃で800g/lのクロム酸に3分間浸漬して、導体回路非形成部分に位置する導体回路間の無電解めっき用接着剤層の表面を1～2 μm エッチング処理し、その表面に残存するパラジウム触媒を除去した（図32参照）。

【0073】

(13)導体回路5を形成した基板を、硫酸銅 8 g/l、硫酸ニッケル 0.6 g/l、クエン酸15 g/l、次亜リン酸ナトリウム29 g/l、ホウ酸31 g/l、界面活性剤 0.1 g/l からなる pH=9 の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路5の表面に厚さ3 μm の銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を形成した（図33参照）。このとき、形成した粗化層11をEPMA（蛍光X線分析装置）で分析したところ、Cu：98mol%、Ni：1.5 mol%、P：0.5mol%の組成比であった。

さらに、ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応を行い、前記粗化層11の表面に厚さ0.3 μm のSn層

を設けた (Sn層については図示しない)。

【0074】

(14)前記 (6)～(13)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し、多層プリント配線板を得た。但し、Sn置換は行わなかった (図34～39参照)。

【0075】

(15)一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製) のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー (分子量4000) を 46.67 g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェル製、エピコート1001) 15.0 g、イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2E4MZ-CN) 1.6 g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー (日本化薬製、R604) 3 g、同じく多価アクリルモノマー (共栄社化学製、DPE6A) 1.5 g、分散系消泡剤 (サンノブコ社製、S-65) 0.71 gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン (関東化学製) を 2 g、光増感剤としてのミヒラーケトン (関東化学製) を 0.2 g加えて、粘度を25℃で 2.0Pa・sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計 (東京計器、DVL-B型) で 60rpmの場合はローターNo.4、6 rpmの場合はローターNo.3によった。

【0076】

(16)前記(14)で得られた多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を 20 μ mの厚さで塗布した。次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、円パターン (マスクパターン) が描画された厚さ5mmのフォトマスクフィルムを密着させて載置し、1000mJ/cm²の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。そしてさらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理し、はんだパッド部分 (バイアホールとそのランド部分を含む) を開口した (開口径 200 μ m) ソルダーレジスト層 (厚み20 μ m) 14を形成した。

【0077】

(17)次に、ソルダーレジスト層14を形成した基板を、塩化ニッケル30 g / 1、次

亜リン酸ナトリウム10g/l、クエン酸ナトリウム10g/l からなる pH=5 の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 μ mのニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2g/l、塩化アンモニウム75g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/l からなる無電解金めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層15上に厚さ0.03 μ mの金めっき層16を形成した。

【0078】

(18)そして、ソルダーレジスト層14の開口部に、はんだペーストを印刷して 200℃でリフローすることによりはんだバンプ（はんだ体）17を形成し、はんだバンプ17を有するプリント配線板を製造した（図40参照）。

【0079】

（比較例1）

実施例1の(1),(2),(3),(4),(5),(6),(7),(8)の処理後、ドライフィルムフォトレジストをラミネートし、露光、現像処理することにより、めっきレジストを形成した。ついで、実施例1の(9)を実施後、(12)の工程と同様にしてめっきレジストを剥離し、実施例1の(13)の処理を行い導体回路の全表面を粗化した。さらに、層間樹脂絶縁層の形成、粗化处理、めっきレジストの形成、無電解銅めっき処理を同様に施し、めっきレジストを剥離した後、実施例1の(15),(16),(17),(18),(19)の処理により、はんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

【0080】

（比較例2）

Sn置換を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

【0081】

実施例、比較例で製造したプリント配線板につき、ICチップを実装し、-55℃で15分、常温10分、125℃で15分で1000回、および2000回のヒートサイクル試験を実施した。

試験の評価は、試験後のプリント配線板におけるクラックの発生を走査型電子顕微鏡で確認した。また、ピール強度も測定した。ピール強度は、JIS-C-6481に

従った。

【0082】

その結果、クラックは、1000回程度では、比較例、実施例1～3とも見られなかったが、2000回では、比較例において観察された。

ピール強度は、導体回路が無電解めっき膜のみで形成されている場合に比べて同等か、それよりやや高い値が得られた。

このように、本発明では、実用的なピール強度を確保しつつ、層間樹脂絶縁層に発生するクラックを防止できるのである。

【0083】

また、導体回路表面の局部電池反応による溶解の有無を光学顕微鏡により観察した。この結果を、ヒートサイクル試験の結果と併せて表1に示す。

【0084】

【表1】

| | 1000 回 | 2000 回 | ピール強度 | 溶解の有無 |
|-------|--------|--------|----------|-------|
| 実施例 1 | 無し | 無し | 1.2kg/cm | 無し |
| 実施例 2 | 無し | 無し | 1.0kg/cm | 無し |
| 実施例 3 | 無し | 無し | 1.0kg/cm | 無し |
| 比較例 1 | 無し | 有り | 0.9kg/cm | 無し |
| 比較例 2 | 無し | 無し | 1.0kg/cm | 有り |

【0085】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、ピール強度の低下を防止しつつ、ヒート

サイクル時におけるクラックの発生を防止し、同時に導体回路表面が局部電池反応によって溶解するのを防止できるので、接続信頼性を確実に向上させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図2】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図3】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図4】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図5】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図6】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図7】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図8】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図9】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図10】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図11】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図12】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図13】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図14】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図15】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図16】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図17】

発明にかかる多層プリント配線板の製造工程図である。

【図18】

発明にかかる多層プリント配線板の構造拡大図である。

【図19】

発明にかかる多層プリント配線板の構造拡大図である。

【図20】

銅-ニッケル-リンの粗化層の組成を表す三角図である。

【図21】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図22】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図23】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図24】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図25】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図26】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図27】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図28】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図29】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図30】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図31】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図32】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図33】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図34】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図35】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図36】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図37】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図38】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図39】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図40】

発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

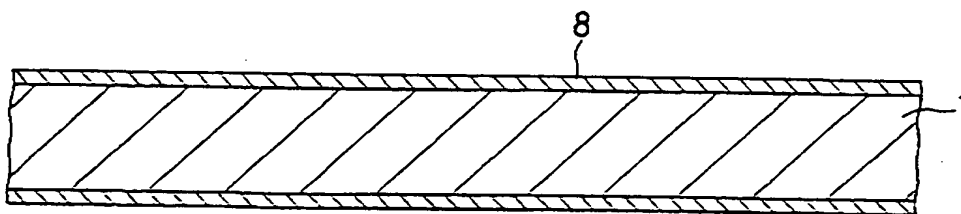
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）

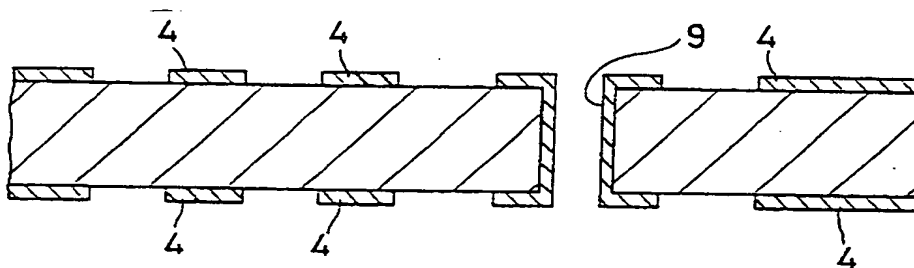
- 2a 絶縁剤層
- 2b 接着剤層
- 3 めっきレジスト
- 4 内層導体回路（内層銅パターン）
- 5 外層導体回路（外層銅パターン）
- 6 バイアホール用開口
- 7 バイアホール（BVH）
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 10 充填樹脂（樹脂充填剤）
- 11 粗化層
- 12 無電解銅めっき膜
- 13 電解銅めっき膜
- 14 ソルダーレジスト層
- 15 ニッケルめっき層
- 16 金めっき層
- 17 はんだバンプ

【書類名】 図面

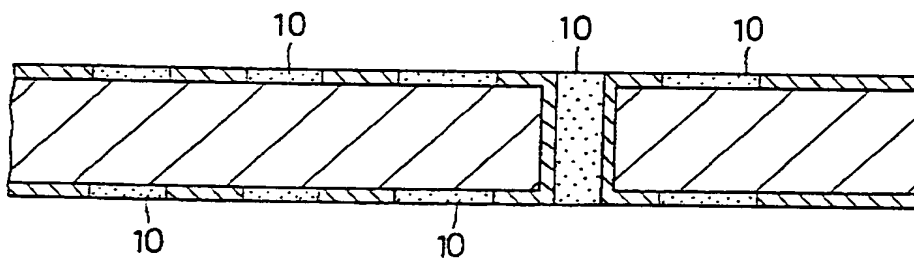
【図1】



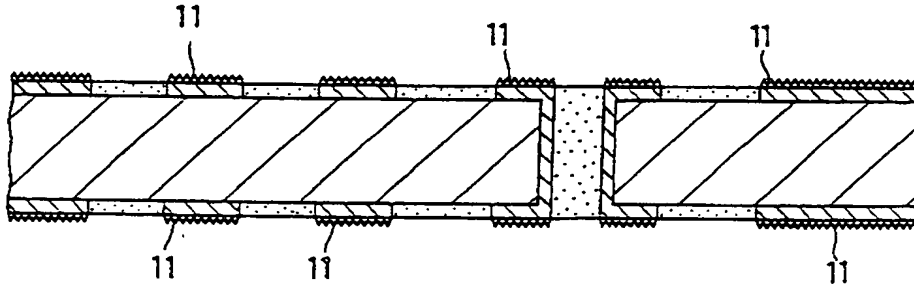
【図2】



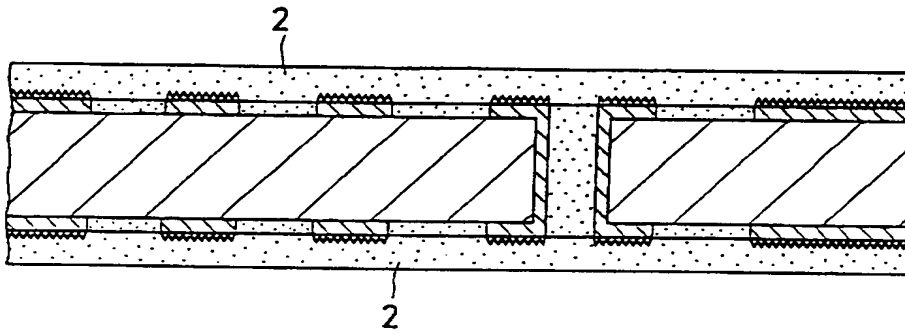
【図3】



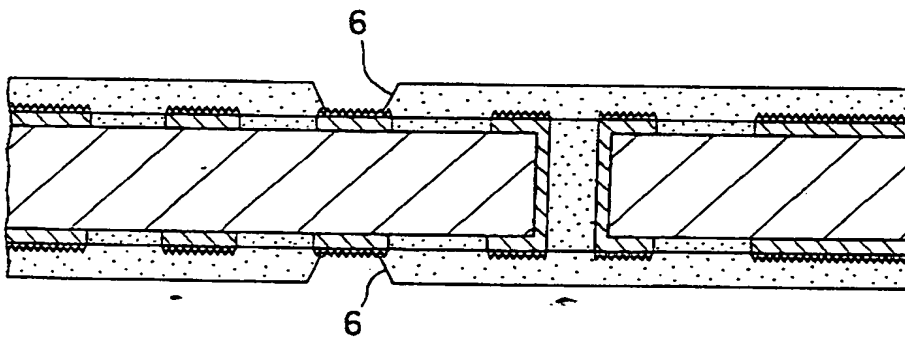
【图4】



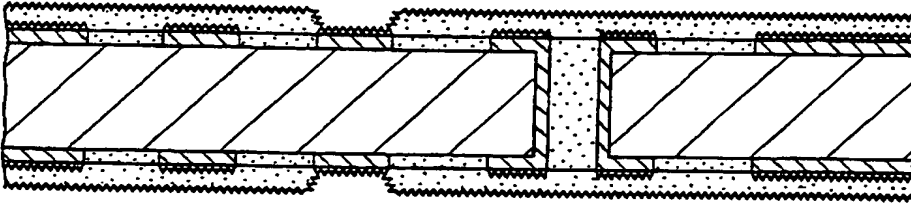
【图5】



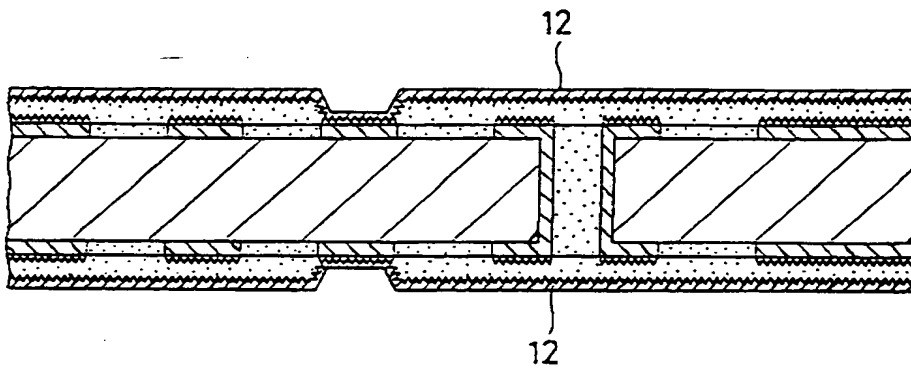
【图6】



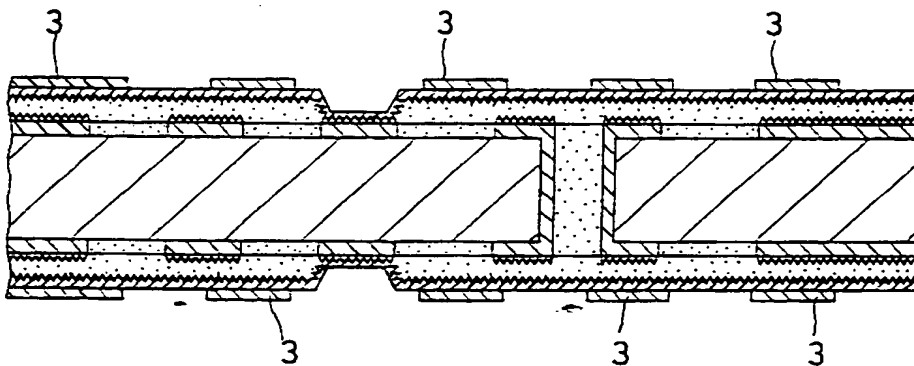
【図7】



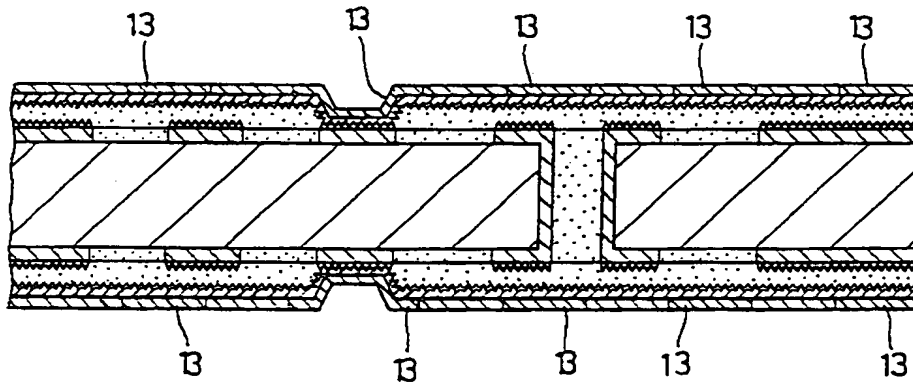
【図8】



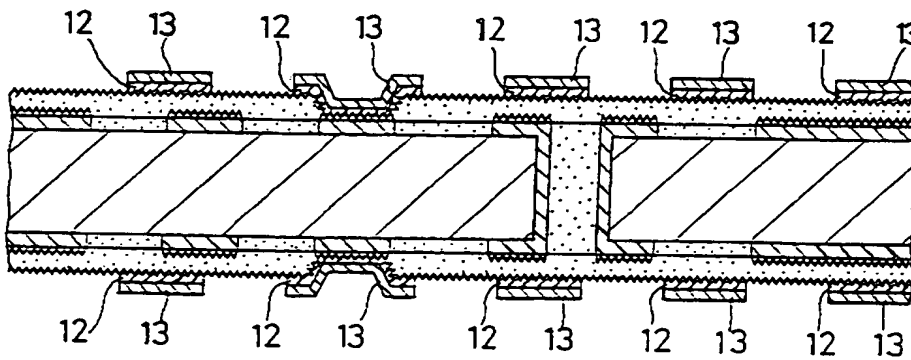
【図9】



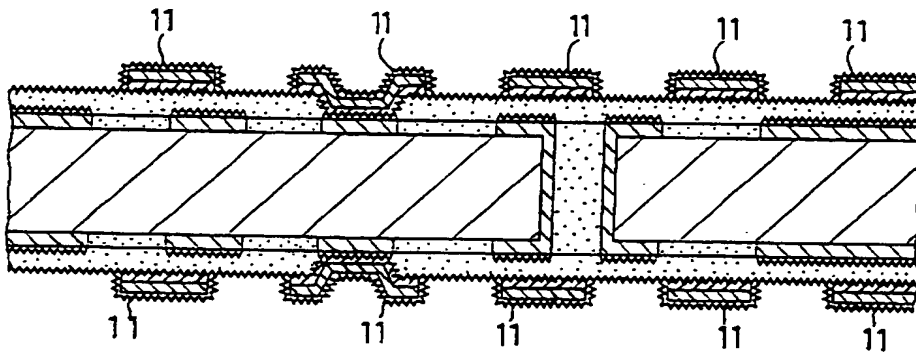
【図10】



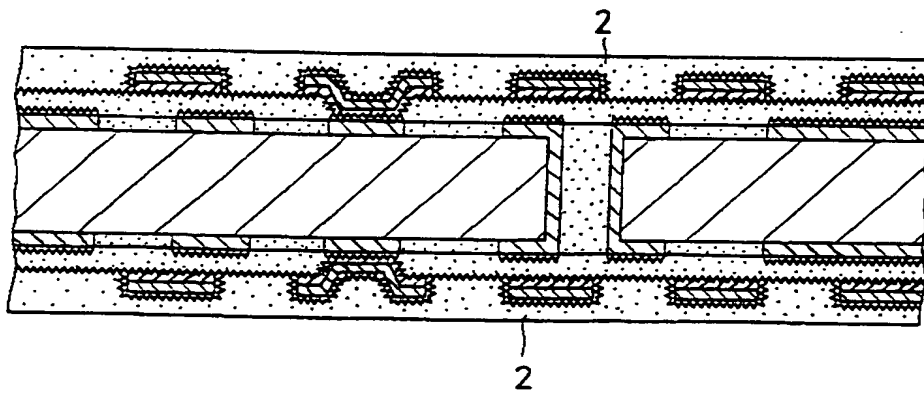
【図11】



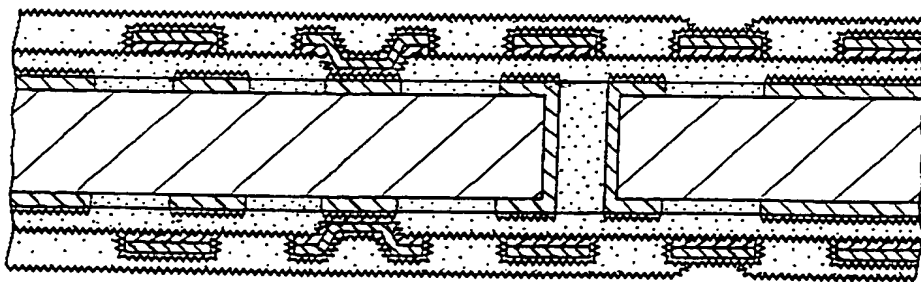
【図12】



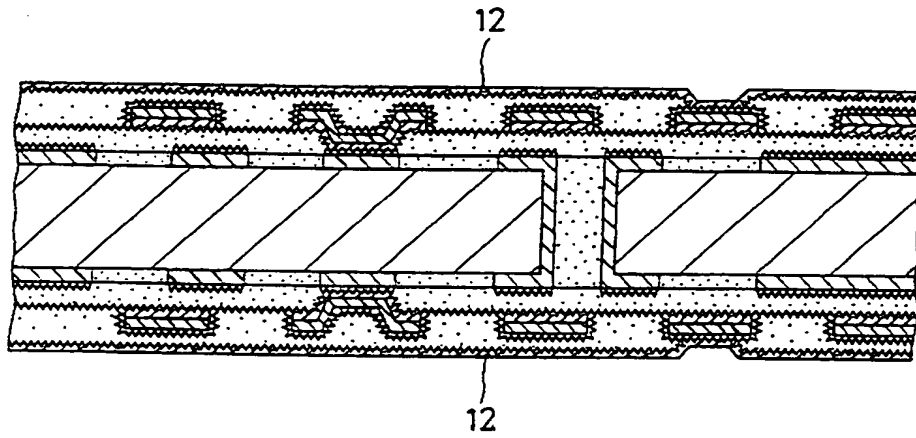
【図13】



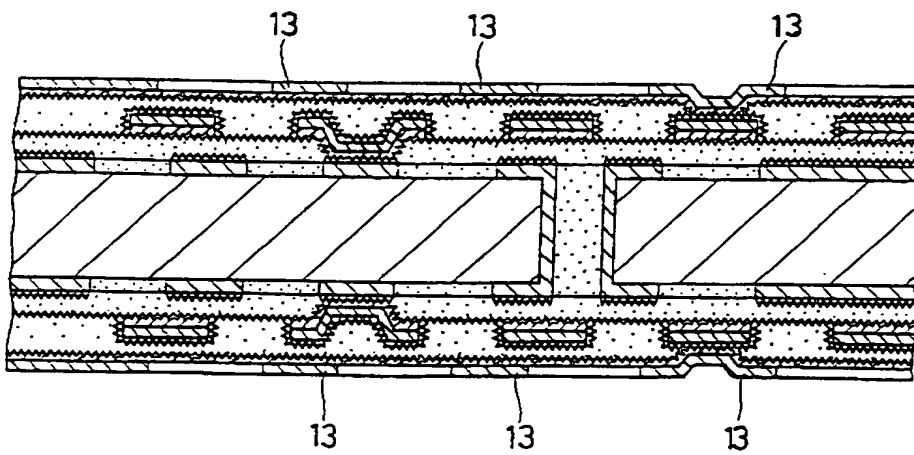
【図14】



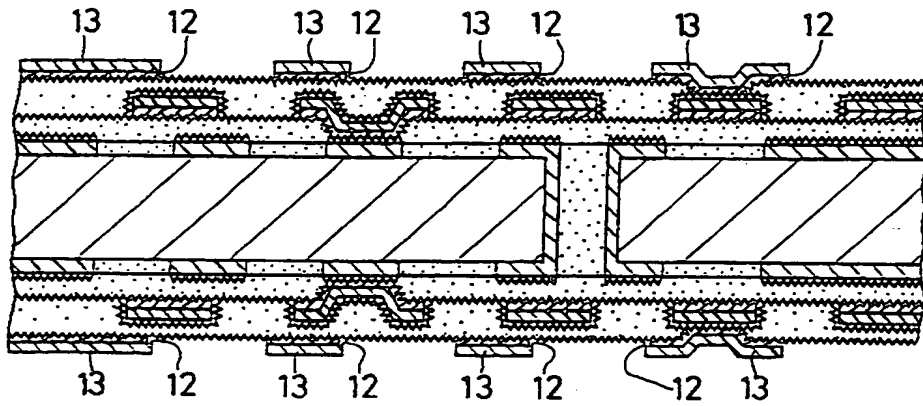
【図15】



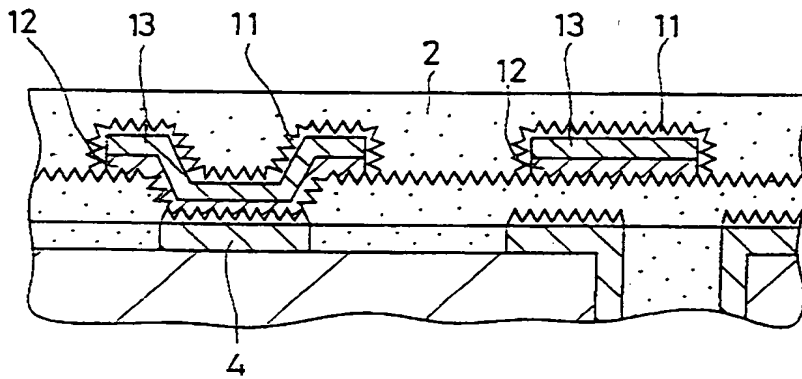
【図16】



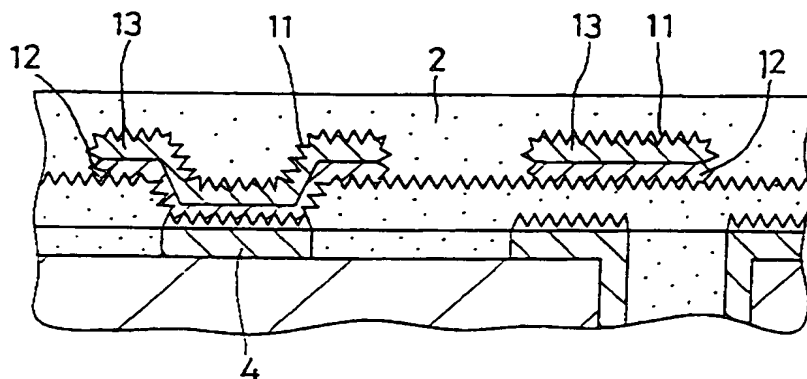
【图 17】



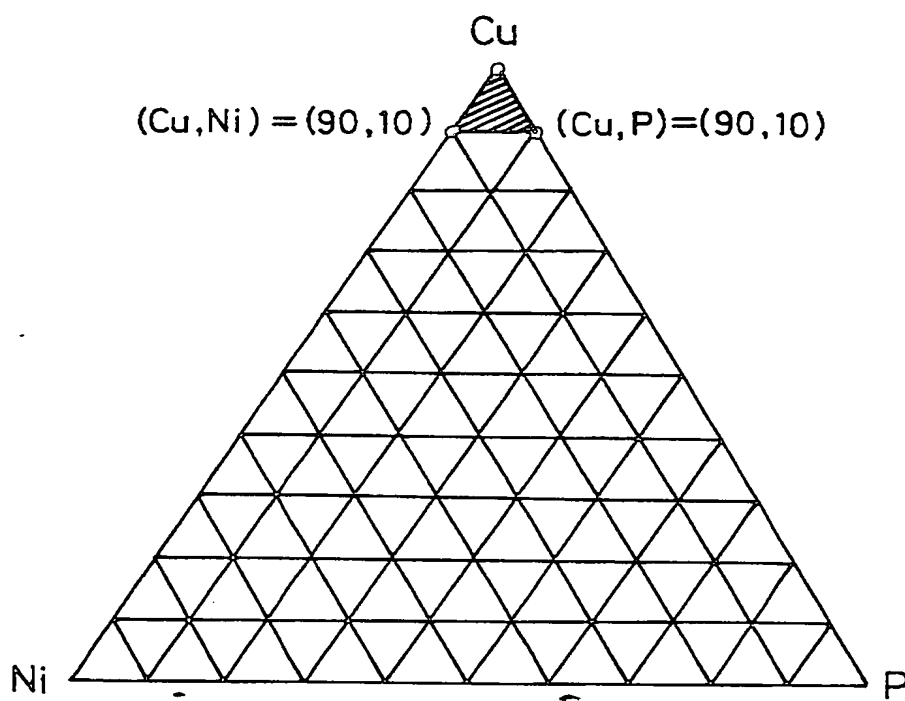
【图 18】



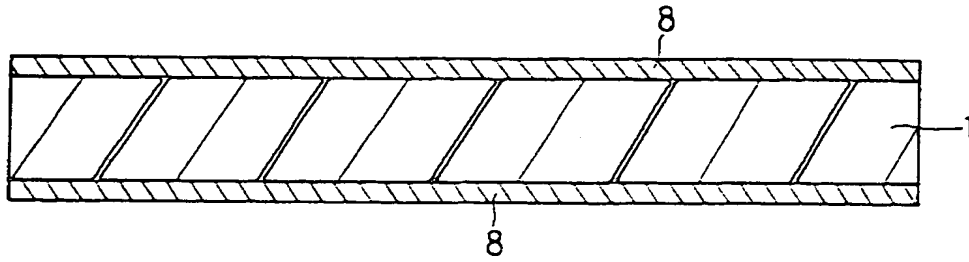
【図19】



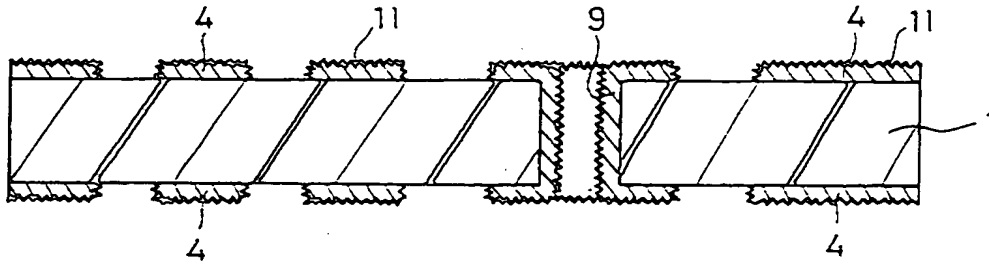
【図20】



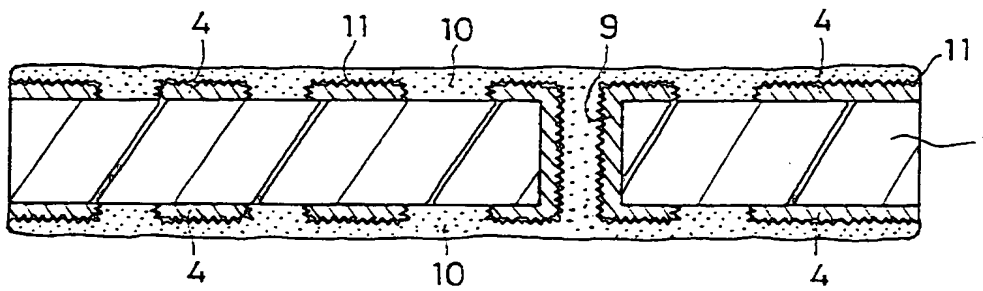
【図21】



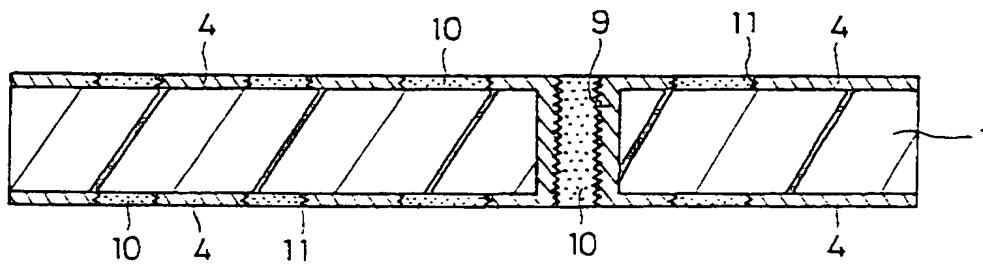
【图 2 2】



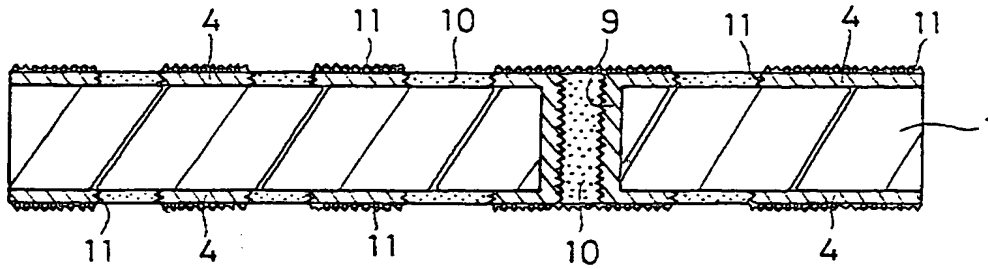
【图 2 3】



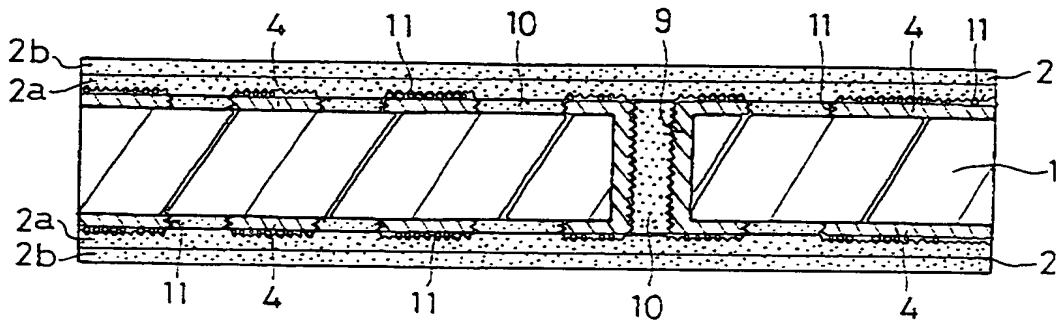
【图 2 4】



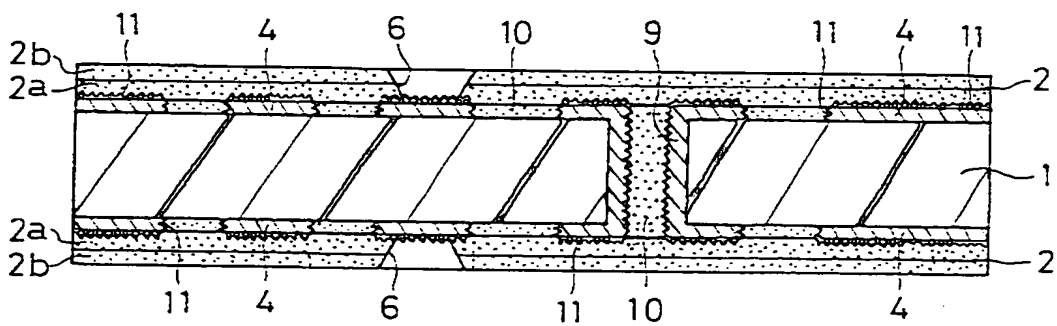
【图 25】



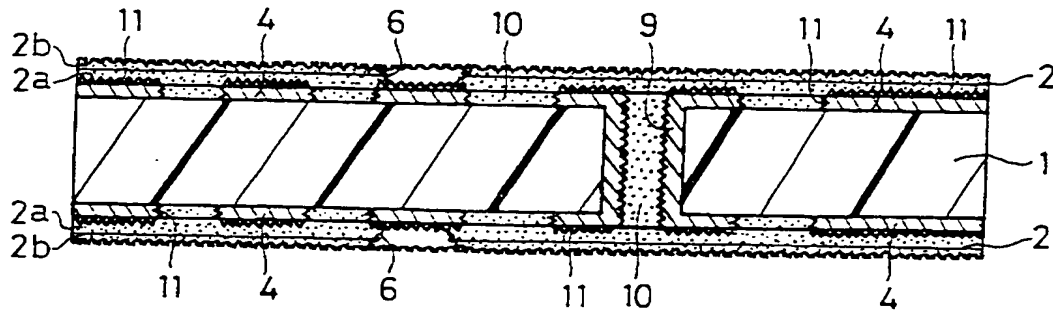
【图 26】



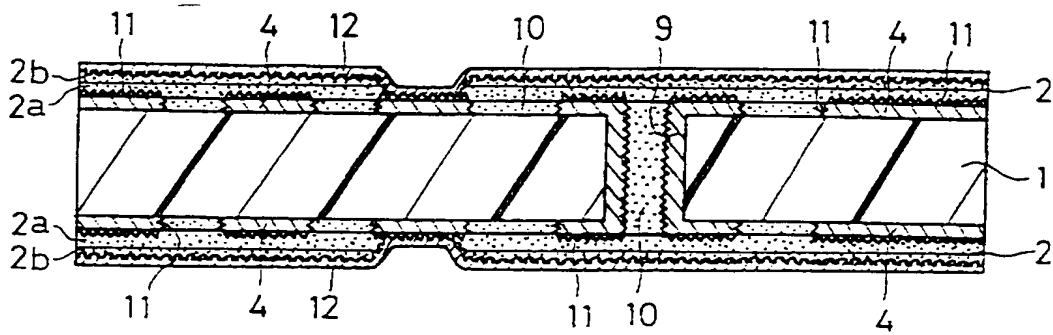
【图 27】



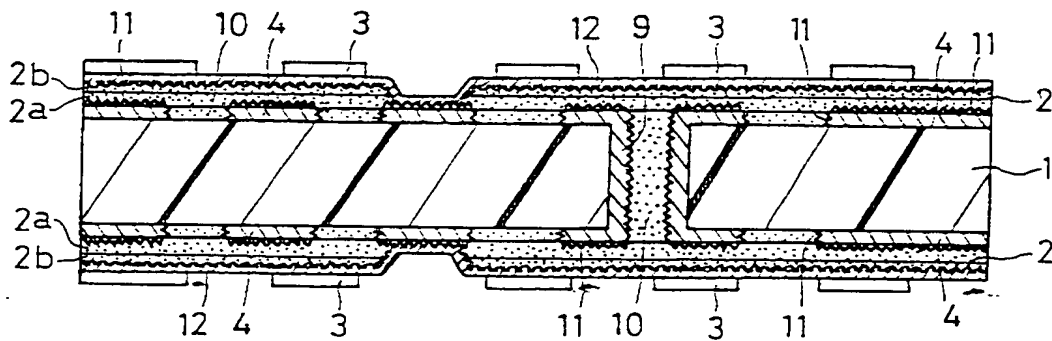
【図28】



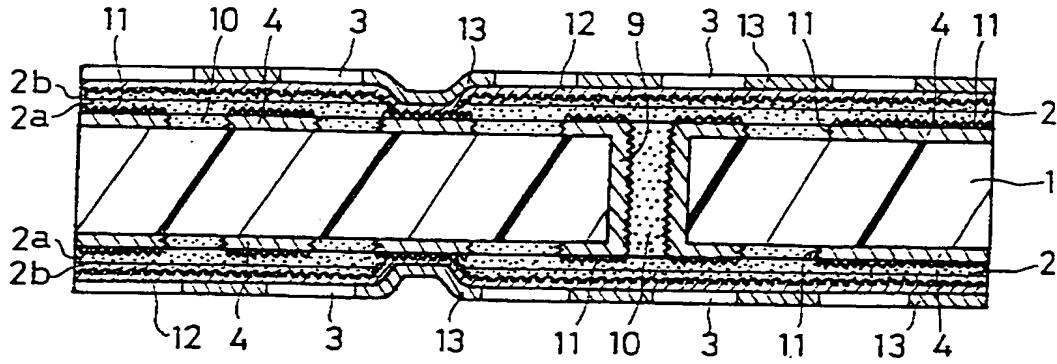
【図29】



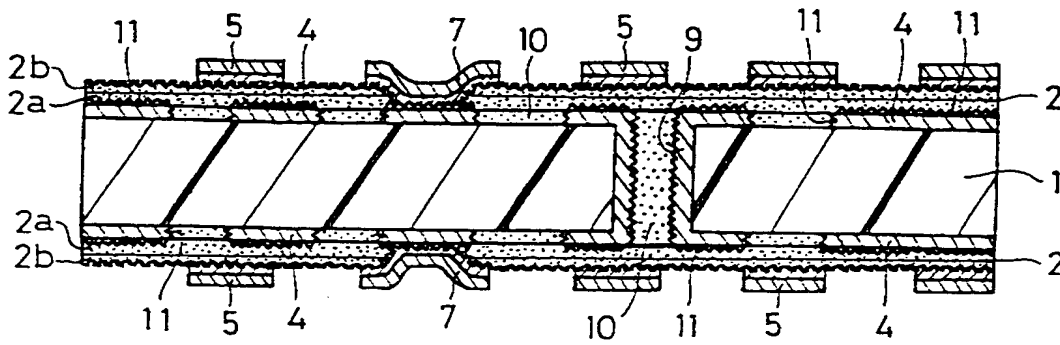
【図30】



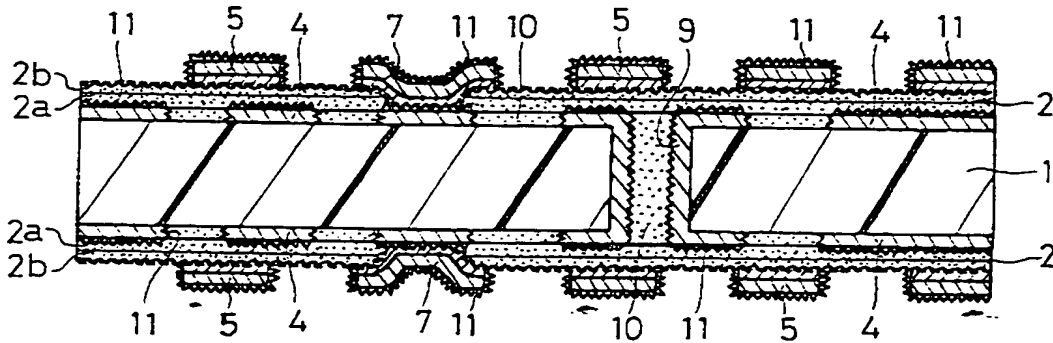
【图 3 1】



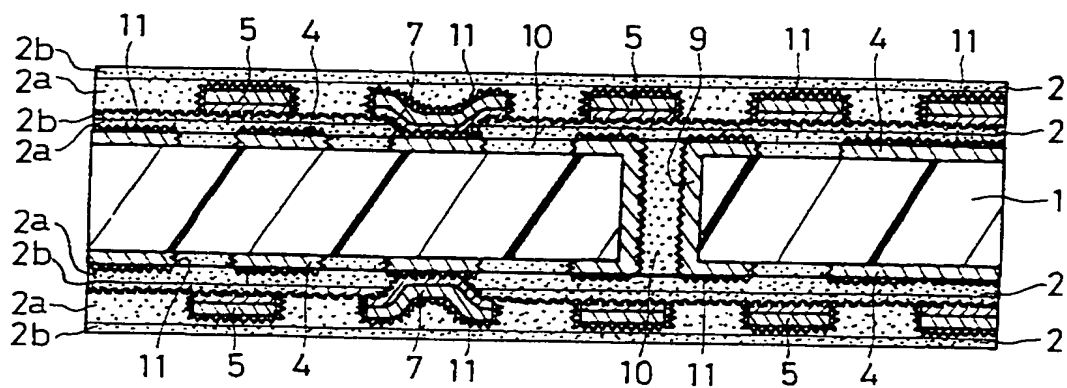
【图 3 2】



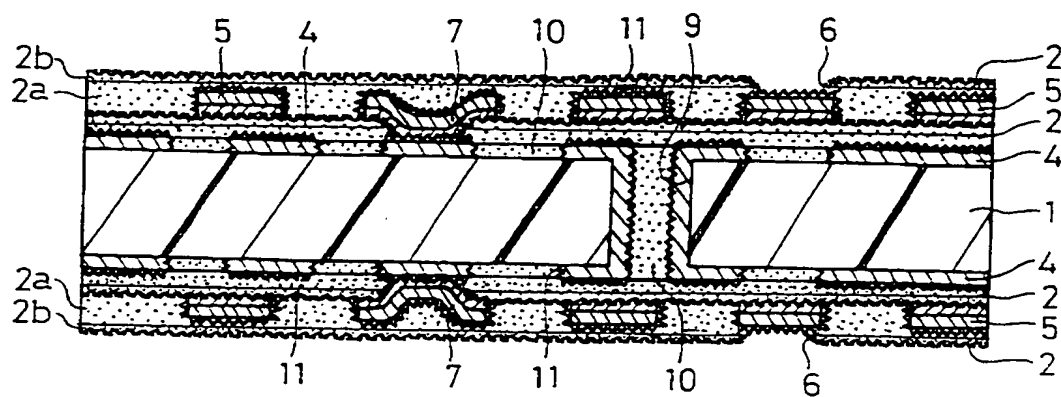
【图 3 3】



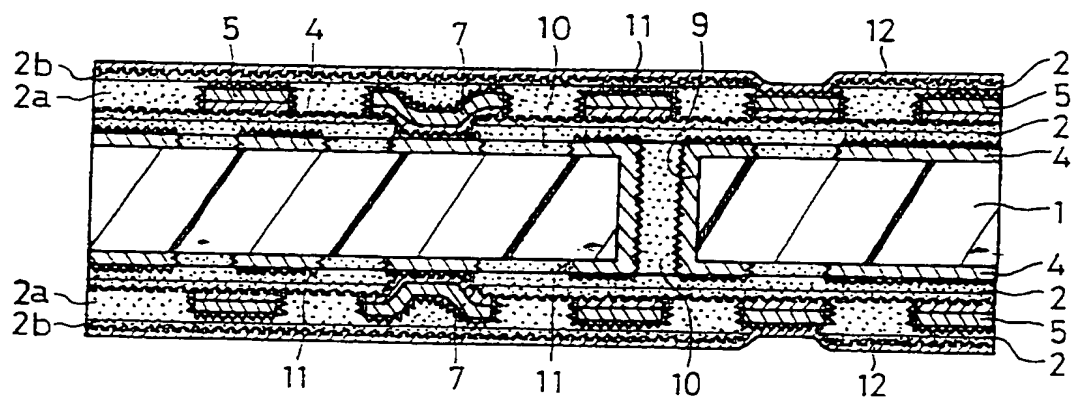
【図34】



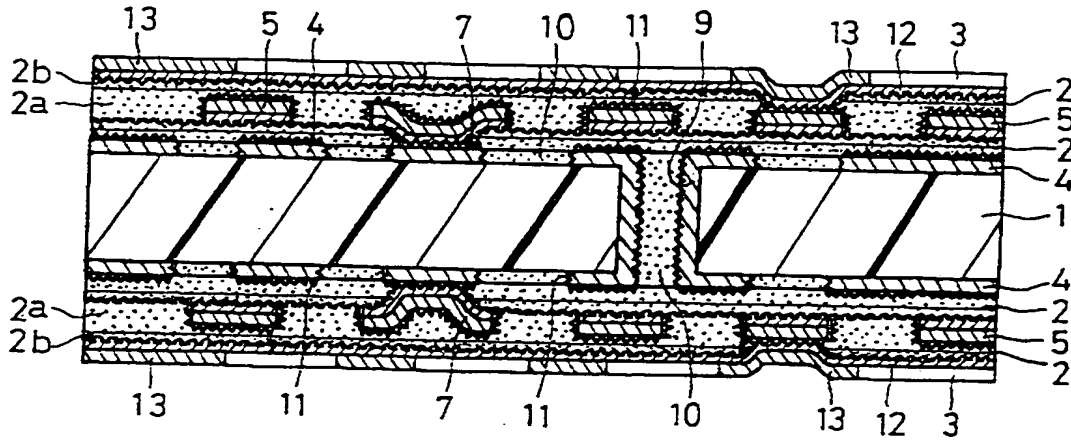
【図35】



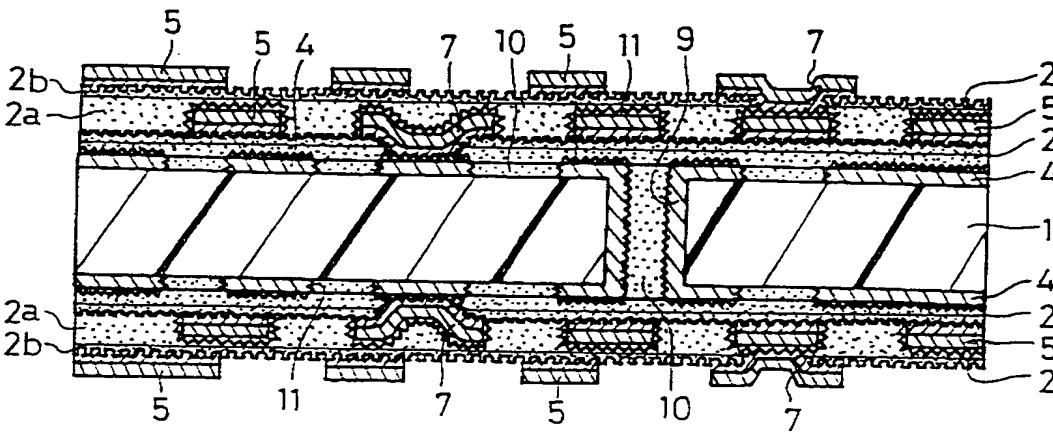
【図36】



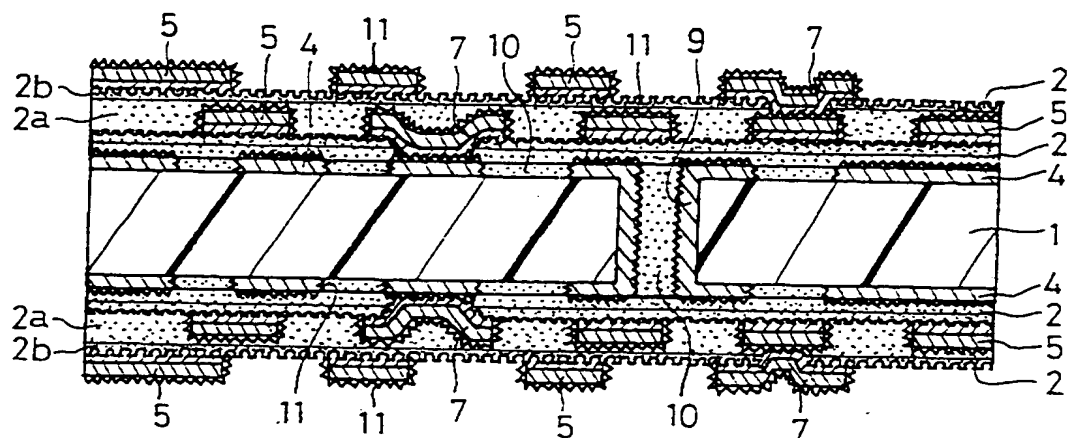
【図 3 7】



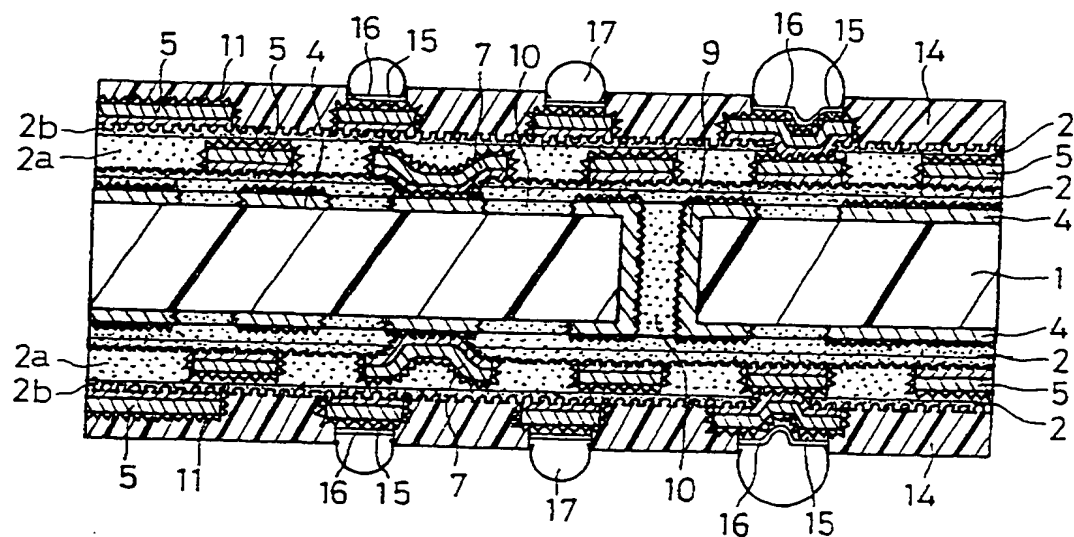
【図 3 8】



【図39】



【図40】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ピール強度の低下を招かず、ヒートサイクル時に発生する層間絶縁材層のクラックを防止し、同時に導体回路表面が局部電池反応によって溶解するのを防止すること。

【解決手段】 基板の導体回路上に、層間絶縁層が形成された多層プリント配線板において、前記導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜からなり、その表面の少なくとも一部に粗化層を設けてなるとともに、その粗化層表面をイオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属もしくは貴金属の層にて被覆したことを特徴とする多層プリント配線板である。

【選択図】 なし

特平 9-197527

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【住所又は居所】 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100080687

【住所又は居所】 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル
5階 小川・中村特許事務所

【氏名又は名称】 小川 順三

【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【住所又は居所】 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル
5階

【氏名又は名称】 中村 盛夫

特平 9-197527

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 |
| 氏 名 | イビデン株式会社 |